Über Kondensationsprodukte aus Salicylaldehydcyanhydrin : und secundären Aminen. :

Karl Bauer.

Über Kondensationsprodukte aus Salicylaldehydcyanhydrin : und secundären Aminen. :

Von der
K. Technischen Hochschule zu München
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
[Doktor-Ingenieurs]
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur Karl Bauer
aus Kaiserslautern.

Referent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. November 1912.

Kaiserslautern 1912
Buchdruckerei Carl Ph. Schmidt.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle dem Vorstande des genannten Instituts, Herrn Dr. A. Lipp, für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und die freundlichen Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

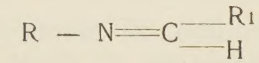
Zu großem Danke bin ich auch Herrn Prof. Dr. G. Rohde, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Arbeit entstand, verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

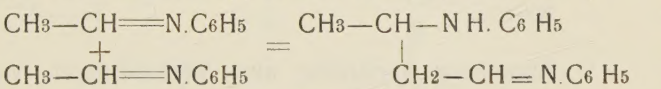
https://archive.org/details/IA41546317_0065

Einleitung.

Die von H. Schiff [1]) aufgefundenen und nach ihrem Entdecker als Schiffsche Basen bezeichneten Körper von der allgemeinen Formel:



sind zuerst von W. v. Miller und J. Plöchl [2]) einem eingehenden Studium unterzogen worden. Dabei stellte sich heraus, daß diese Körper große Reaktionsfähigkeit zeigen. Diese ist bedingt durch ihren, den Aldehyden entsprechenden Bau. So lagern Schiffsche Basen wie diese Blausäure und saures schwefligsaures Natrium an, wobei unter Aufsprengung der Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff stets ein Wasserstoffatom an den Stickstoff und der Rest des sich anlagernden Körpers an den doppelgebundenen Kohlenstoff geht [3]). Weiter entspricht der Aldolbildung der fetten Aldehyde bei den Schiffschen Basen die Bildung von bimolekularen, secundären Basen vom Typus des Aethylidenanilins: [4])

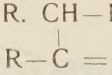


W. v. Miller und J. Plöchl versuchten nun, angeregt durch diese große Aehnlichkeit, auf aromatische Schiffsche Basen die Benzoïnreaktion zu übertragen. Bei diesen Versuchen fanden sie aber, daß sich die Reaktion, welche sie

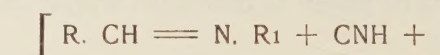
---

[1]) Ann. 131. S. 118. Ann. Suppl. III. S. 343. Ann. 140. S. 92.
[2]) Ber. 25 (1892) S. 2022 ff.
[3]) Ber. 27. S. 1298. Ber. 29. S. 1729.
[4]) Ber. 29. S. 1730 (1896).

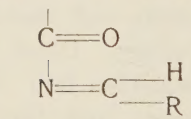
mit Cyankalium in alkoholischer Lösung ausführten, nicht ohne Weiteres bewerkstelligen läßt. Neben einer gemischten Benzoïnverbindung von der Formel: [1])



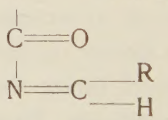
fanden sie drei andere Produkte, von denen sich zwei als stereoisomer zeigten, während das dritte sauren Charakter hatte. Die ersten beiden Körper, die man als Anlagerungsprodukte von Schiffscher Base, Blausäure und Aldehyd betrachten kann von der empirischen Zusammensetzung [2])



faßten sie auf als substituierte Säureamide und legten ihnen folgende Konstitution bei: [3])



und

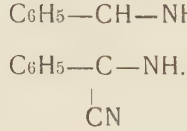


Den dritten Körper dachten sich W. v. Miller und Plöchl entstanden durch Addition von Blausäure an den Carbonylsauerstoff der vorerwähnten Isomeren und Verseifung des entstandenen Nitrils zur Säure. [4])

V. Rhomberg versuchte nun Verbindungen von dem Charakter der erwähnten Isomeren durch Kondensation von Hydrocyanbenzylidenanilin mit aromatischen Ketonen zu erhalten [5]). Statt der zu erwartenden Verbindungen erhielt er aber immer dasselbe Produkt, ob er nun Acetophenon oder

[1]) Ber. 29. S. 1730 (1896).
[2]) Ber. 31. S. 2699 (1898).
[3]) Ber. 29. S. 1733 (1896).
[4]) Ber. 29. S. 1732 (1896).
[5]) Dissertation Rhomberg. Dornbirn 1903. S. 16.

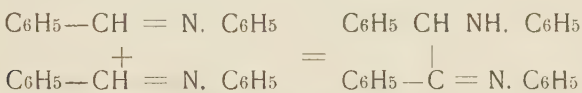
Benzophenon in die Reaktion einzuführen suchte. Dadurch war klar gelegt, daß sich keines der Ketone an der Reaktion beteiligt, daß vielmehr die Reaktion zwischen Molekülen des Hydrocyanbenzylidenanilins allein eintritt. Nähere Untersuchungen ergaben sodann, daß dem erhaltenen Produkt die Konstitution:



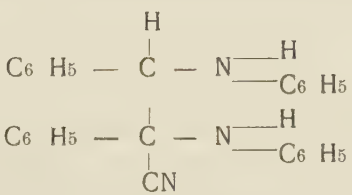
zukommt. [1])

Obwohl schon Rhomberg versuchte seine Verbindung synthetisch aus Benzylidenanilin und Hydrocyanbenzylidenanilin aufzubauen, gelang es erst Flessa [2]) diese Synthese zu verwirklichen.

Des Weiteren versuchte Flessa, da die Reaktion in gewissem Sinne eine Benzoïnreaktion darstellt, diese unter analogen Bedingungen mit Benzylidenanilin allein auszuführen, um dadurch zu dem bereits von Rhomberg erhaltenen Benzoïnanilanilid zu gelangen:



Flessa erhielt diesen Körper auch, aber nur in geringer Menge. Als Hauptprodukt trat immer das bereits von Rhomberg erhaltene Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn auf:



Die Analogie zwischen aromatischen Aldehyden und Schiffschen Basen ist also in Bezug auf die Benzoïnreaktion nicht ganz aufgehoben.

---

[1]) Dissertation Rhomberg S. 16.

[2]) Dissertation Flessa, Nürnberg 1905. S. 9 und 18.

Eine vollständige Trennung der bei obiger Reaktion erhaltenen Produkte konnte Flessa nicht durchführen. Die Reindarstellung des Benzoïnanilanilids gelang erst Bernhardt durch Kondensation von Benzoïnanilid mit Anilin: [1])

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH—NH.\ C_6H_5 \\ C_6H_5—C=O \end{array} + H_2\ N.\ C_6H_5 =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH—NH.\ C_6H_5 \\ C_6H_5—C = N.\ C_6H_5 \end{array}$$

Flessa's Benzoïnsynthese hat nach Angaben in der Litteratur ein Analogon in der von O. Schwab [1]) schon früher bewirkten Kondensation von Ortho-oxybenzilidenanilin mit alkoholischem Cyankalium:

$$\begin{array}{l} HO.\ C_6H_4\ CH = N—C_6H_5 \\ + \\ HO\ C_6H_4\ .CH — N—C_6H_5 \end{array} =$$

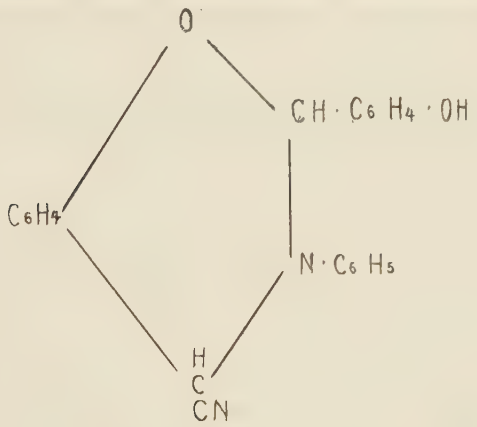
$$\begin{array}{l} HO.\ C_6H_4\ .CH\ NH.\ C_6H_5 \\ HO.\ C_6H_4\ C = N\ C_6H_5 \end{array}$$

Das Schwab'sche Produkt zeigt aber weder die leichte Oxydierbarkeit des Benzoïnanilanilids, noch ist es fähig Blausäure zu addieren. Zudem erhält man nach dem Schwab'schen Verfahren aus Benzylidenanilin statt Benzoïnanilanilid immer Dianilido-p-cyanhydrobenzoïn. Aus diesem Grunde war es sehr zweifelhaft, ob dem Schwab'schen Körper die angenommene Struktur zukomme.

Schertel [3]) unterzog daher das von Schwab erhaltene Produkt einer neuen Untersuchung und es gelang ihm festzustellen, daß die Verbindung tatsächlich eine ganz andere Konstitution besitzt als Schwab angenommen hatte. Nach

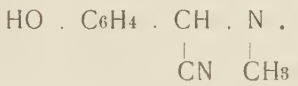
[1]) Dissertation Bernhardt, München 1908. S. 16.
[2]) Ber. 34. S. 839. (1901).
[3]) Dissertation Schertel, München, Techn. Hochschule 1908.

den Untersuchungen von Schertel ist das Schwab'sche Produkt als ein Metoxazinderivat von der Formel:



zu betrachten. [1])

In seinen weitgehenden Untersuchungen über die Konstitution des Schwab'schen Körpers, wollte Schertel unter anderem auch den Nachweis führen, daß das n- Methylhydrocyansalicylidenanilin von der Formel:



der Metoxazinbildung nicht mehr fähig ist. [2])

Um das genannte Produkt zu erhalten, ließ Schertel, nach dem Vorbild der Darstellung des Methyl-α-cyanobenzylanilins durch Sachs und Goldmann [3]) monomolekulare Mengen von Salicylaldehydcyanhydrin und Monomethylanilin bei Wasserbadtemperatur auf einander einwirken [2]) Dabei trat zwischen beiden Körpern sofort Reaktion ein; auffallender Weise aber nicht unter Bildung des erwarteten, offenbar farblosen n- Methylhydrocyansalicylidenanilins, sondern unter

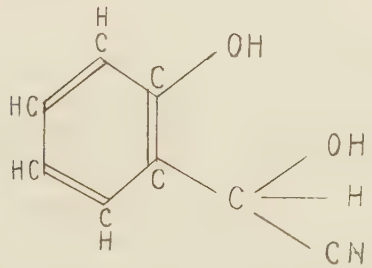
---

[1]) Dissertation Schertel, S. 27.
[2]) Dissertation Schertel S, 33—35.
[3]) Ber. 35. S. 3351. (1902).

Ausscheidung eines roten Körpers, welcher bei der Analyse wesentlich andere Zahlen lieferte, als dem methylierten Hydrocyansalicylidenanilin zukommen. Da eine weitere Untersuchung Schertel von seiner eigentlichen Arbeit zu weit abgeführt hätte, so ward mir die Aufgabe gestellt, Konstitution und Bildungsweise dieses Körpers klar zu legen.

Darstellung des aus Salicylaldehydcyanhydrin und Monomethylanilin entstehenden Produktes.

5 g. Salicylaldehyd (1 Mol) wurden in ätherischer Lösung unter Kühlung mit 3,3 g wasserfreier Blausäure (3 fache theor. Menge) versetzt und diese Mischung in einer verschlossenen Flasche 1—2 Tage an einem kühlen Ort sich selbst überlassen. Nach dem Verdunsten der überschüssigen Blausäure und des Aethers hinterblieb ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches den Geruch des Salicylaldehyds nur noch schwach zeigte. Es mußte demnach dieses Oel das gewünschte Cyanhydrin des Salicylaldehyds darstellen: [1])



Zu diesem Cyanhydrin wurde nun nach Verdunsten der überschüssigen Blausäure und nach Wiederaufnahme des Cyanhydrins mit Aether die berechnete Menge Monomethylanilin 4,38 g (1 Mol.) in ätherischer Lösung gegeben und dieses Gemisch auf dem Wasserbade allmählich erwärmt. Solange Aether noch vorhanden war, zeigte die Lösung eine hellgelbe Farbe; später wurde sie rot. Darauf wurde unter Rühren weiter erhitzt bis zum Sieden des Wassers. Auf dieser Temperatur ward das Reaktionsgemisch zwei bis drei Minuten erhalten. Dabei schied sich ein krystallinischer

[1]) Tiemann, Ber. 14, S. 1965 (1881).

Niederschlag ab, dessen Mengen sich beim Erkalten erheblich vermehrten. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 3,8 g.

Das Produkt war orange bis gelbrot. Es ist in Benzol, Essigester und Pyridin leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert es in ziegelroten Nadeln.

Schertel gab als Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Körpers 163° an. Bei den vielen Bestimmungen, die ich machte, fand ich, daß das Produkt bei 164—165° schmilzt.

Um zu prüfen, ob sich der Körper auch ohne Erwärmung bildet, wurden bei einem weiteren Versuch 5 g Salicylaldehyd, 3,3 g Blausäure, 4,38 g Monomethylanilin in ätherischer Lösung stehen gelassen. Diese anfänglich hellgelbe Lösung wurde innerhalb zweier Tage allmählig dunkelrot, schied aber selbst bei achttägigem Stehen den erwarteten Körper nicht ab. Beim Verdunsten hinterblieb eine harzige Masse, aus welcher nichts isoliert werden konnte. Die Ursache des Verharzens unter obigen Bedingungen scheint daran zu liegen, dass sich die Blausäure bei dem langen Stehen in Gegenwart des Salicylaldehyds und Monomethylanilins zersetzt. Diese Erscheinung konnte übrigens auch bei der Darstellung des Cyanhydrins beobachtet werden. Läßt man das Gemisch von Salicylaldehyd und Blausäure länger als 3 Tage stehen, so war der ganze Inhalt des Kolbens verharzt. Später fand ich, daß der rote Körper gefällt wird, wenn man die Lösung sobald der obige Farbenumschlag eingetreten ist, mit genügenden Mengen Aether versetzt.

Zur Analyse verwandte ich ein Produkt, welches bei 103° getrocknet war. Diese lieferte folgende Werte:

I. 0,1316 g Substanz gaben 0,3716 g CO_2 und 0,0650 g H_2O
II. 0,0818 g Substanz gaben 0,2310 g CO_2 und 0,0398 g H_2O
III. 0,1559 g Substanz gaben bei 21° C u. 716 m/m 11,9 ccm N.
IV. 0,1354 g Substanz gaben bei 21° C u. 716 m/m 10,4 ccm N.
V. 0,0927 g Substanz gaben bei 18° C u. 720 m/m 7,2 ccm N.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	77,01%	77,02%	—	—	—
H =	5,48%	5,41%	—	—	—
N =	—	—	8,11%	8,22%	8,48%

Schertel fand:

	I.	II.	III.
C =	77,16%	77,13%	—
H =	5,95%	5,66%	—
N =	8,59%	8,22%	8,11%

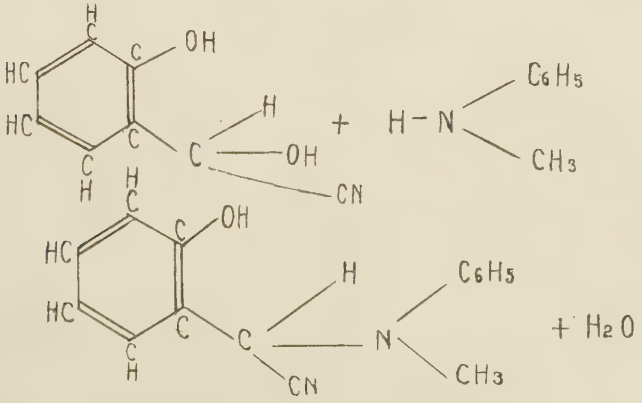
Ich konnte somit die von Schertel gemachten Angaben hinsichtlich Bildung und Analyse bestätigen.

Aus vorerwähnten Analysenresultaten berechnet sich ein Körper von der empirischen Zusammensetzung: C_{22} H_{28} N_2 O_2 Theoretisch verlangt ein solcher Körper:

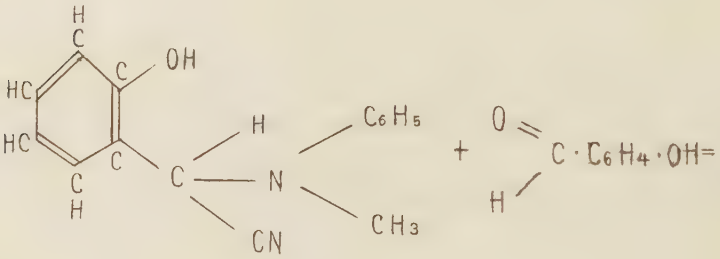
C = 77,19%
H = 5,26%
N = 8,18%

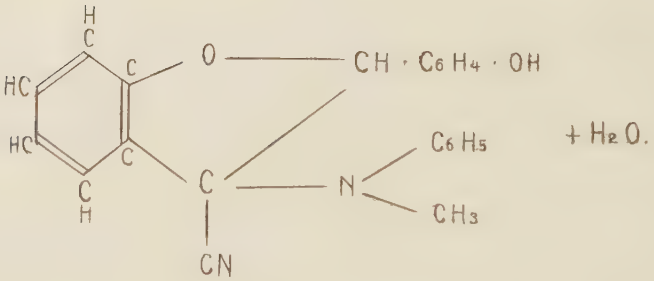
Die Größe des Moleküls weist darauf hin, daß sich an der Bildung desselben neben einem Molekül Monomethylanilin zwei Moleküle Salicylaldehyd beteiligen müssen. Zieht man dies in Betracht, so kann ein solcher Körper folgendermaßen zu Stande kommen:

I. Das Cyanhydrin des Salicylaldehyds reagiert mit dem Monomethylanilin unter Bildung des Hydrocyansalicyliden-monomethylanilins:

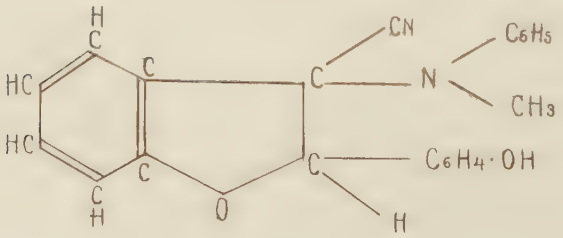


Wirkt nun auf dieses Produkt das zweite Molekül Salicylaldehyd ein, so wandert das Wasserstoffatom der Gruppe — C(—H)(—N)(—CN) an den Karbonylsauerstoff des Salicylaldehyds und bildet dort eine Hydroxylgruppe aus. Diese reagiert dann unter Wasseraustritt mit der Hydroxylgruppe des Hydrocyansalicylidenmonomethylanilins:

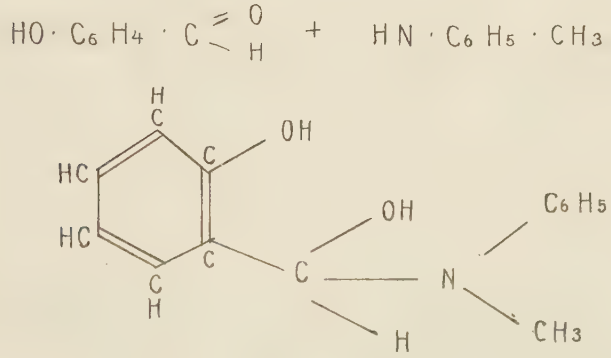




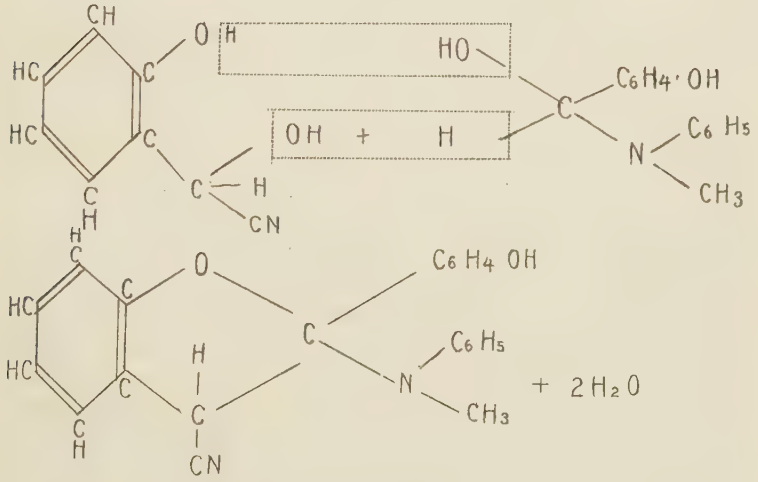
oder anders geschrieben:



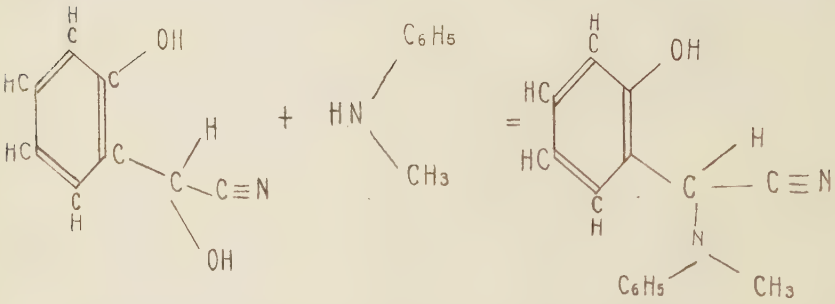
II. Das gebildete Cyanhydrin zersetzt sich beim Erwärmen unter Abspaltung von Blausäure und Regeneration von Salicylaldehyd. Dieser addiert Monomethylanilin gemäß der Gleichung:



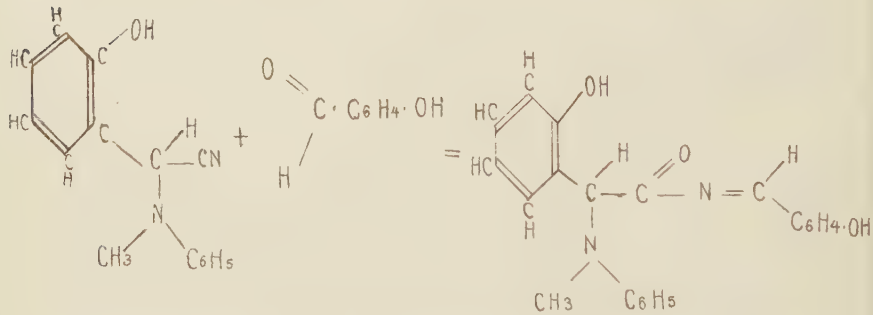
Das gebildete Anlagerungsprodukt kondensiert sich dann mit unverändertem Salicylaldehydcyanhydrin wie folgt:



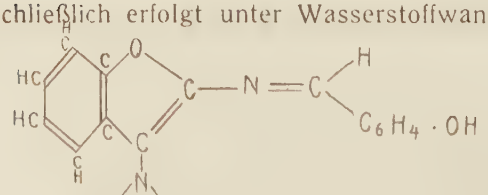
III. Das Cyanhydrin kondensiert sich mit Monomethylanilin nach dem Schema:



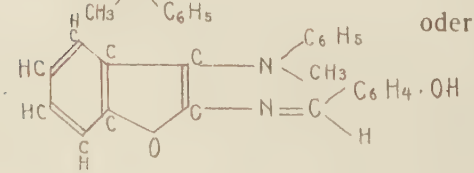
An die Cyangruppe dieses Kondensationsproduktes lagert sich nun Salicylaldehyd an, wie es W. v. Miller und Plöchl bei der Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Nitrile angenommen haben:



Schließlich erfolgt unter Wasserstoffwanderung Ringschluß:



oder anders geschrieben:



Vergleicht man die sich so ergebenden Formeln für den erhaltenen Körper, so sieht man, daß derselbe nach den beiden ersten Auffassungen ein Dihydrocumaronderivat, nach der letzteren ein Cumaronderivat selbst ist. Berücksichtigt man nur die Einfachheit der Bildungsweise, so ist die erste ohne Zweifel am nächsten liegend Dagegen bringt weder diese noch die zweite Formel genügend zum Ausdruck, warum der erhaltene Körper gefärbt ist. In dieser Beziehung ist die dritte Formel den beiden ersteren überlegen, denn hier haben wir in der Azomethingruppe ein Chromophor.

Ob eine von diesen Formeln zutrifft, mußte die nähere Untersuchung ergeben. Zunächst aber versuchte ich, durch Abänderung der Reaktionsbedingungen die Ausbeute zu vermehren und insbesondere prüfte ich, ob dieselbe gesteigert wird, wenn man gemäß der empirischen Zusammensetzung des Körpers zwei Moleküle Salicylaldehyd auf 1 Molekül Monomethylanilin zur Anwendung bringt.

Darstellung des Körpers vom Schmelzpunkt 164—165° unter Anwendung von zwei Molekülen Salicylaldehyd.

Aus 5 g Salicylaldehyd und der dreifachen theor. Menge Blausäure wurde auf oben angegebene Weise zunächst das Cyanhydrin dargestellt und zu diesem Zweck die ätherische, Blausäure haltige Lösung des Cyanhydrins bei gewöhnlicher Temperatur in einer Schale solange stehen gelassen, bis Blausäure und Aether vollkommen verdunstet waren. Darauf wurde das Cyanhydrin wieder mit Aether aufgenommen und dazu eine ätherische Mischung von 4,38 g Monomethylanilin (1 Mol.) und 5 g Salicylaldehyd (1 Mol.) gegeben und auf dem Wasserbad erwärmt. Es trat unter denselben Erscheinungen wie früher Abscheidung des gelbroten krystallinischen Körpers ein, doch war die Ausbeute dieses Mal eine sichtlich größere. In der Schale war die ganze Masse vollkommen fest und mußte vor dem Abnutschen mit etwas Alkohol angerieben werden. Die Rohausbeute betrug diesmal 8,9 g, also fast das Doppelte. Nach dem

Umkrystallisieren zeigte das Produkt denselben Schmelzpunkt von 164—165°.

Ein ganz ähnliches Verhältnis der Ausbeute ergab sich auch bei Durchführung der Reaktion in größerem Maßstabe. So lieferten nach der ersten Darstellungsweise 20 g Salicylaldehyd, 13,5 g Blausäure und 17,6 g Monomethylanilin eine Ausbeute von 18 g Rohprodukt. Wurde dagegen auf Cyanhydrin, erhalten aus 20 g Salicylaldehyd, ein Gemisch von 17,6 g Monomethylanilin und 20 g Salicylaldehyd einwirken gelassen, so betrug die Rohausbeute 39 g d. s. 70% der Theorie.

Darstellung des roten Körpers vom Schmelzpunkt 164—165° nach Analogie des Kondensationsproduktes von Schwab.

Schwab[1]) erhielt sein Kondensationsprodukt, indem er molekulare Mengen von Orthooxybenzylidenanilin und Cyankalium in wässerig-alkoholischer Lösung mehrere Tage stehen ließ. Schertel beobachtete nun, daß das Variieren der Cyankaliummenge die Ausbeute an Kondensationsprodukt wesentlich beeinflußt.[2]) Vergrößerte er die Menge des Cyankaliums, so bildete sich ein anderes Produkt. Die beste Ausbeute erzielte er, wenn er auf 1 Molekül Amin und zwei Moleküle Aldehyd ein Molekül Cyankalium unter Schütteln einwirken ließ.

Es sollte nun versucht werden, ob es möglich wäre auf diese Weise aus Monomethylanilin, Salicylaldehyd und Cyankalium in wässerig-alkoholischer Lösung ein dem ursprünglichen Körper gleiches Kondensationsprodukt zu gewinnen. Hierzu verfuhr ich folgendermaßen:

5 g Salicylaldehyd (2 Mol.) und 2,2 g Monomethylanilin (1 Mol.) wurden bei Gegenwart von 25 ccm Alkohol zusammen gegeben. Dabei trat sofort Gelbfärbung ein. Zu dieser Lösung wurde eine solche von 1,33 g 100%ige Cyankalium (1 Mol.) in 25 ccm Wasser hinzugefügt. Die Mengen

[1]) Ber. 34. S. 839.
[2]) Dissertation Schertel. S. 27.

von Alkohol und Wasser sind so gewählt, daß sich nicht, wie am Anfang der Versuche beobachtet wurde, beim Zusammengeben Salicylaldehydkalium abscheidet, sondern daß die Lösung klar bleibt. Beim Eingießen der Cyankaliumlösung konnte eine geringe Erwärmung konstatiert werden. Das Ganze wird nun kräftig geschüttelt und bereits nach kurzer Zeit schlägt die Farbe von gelb in bordeauxrot um. Läßt man dann über Nacht stehen, so findet man am anderen Tage im Kolben einen dunkelrot gefärbten krystallinischen Körper, ähnlich dem aus Salicylaldehyd, Blausäure und Monomethylanilin durch Fällen mit Aether erhaltenen.[1]) Derselbe wurde scharf abgesaugt, nach Entfernen der Mutterlauge kurz mit Alkohol gedeckt und dann mit heißem Wasser solange ausgewaschen, bis dieses keinen Rückstand mehr hinterläßt. Die Mutterlauge scheidet beim längeren Stehen immer noch etwas dieses Körpers ab. Die Ausbeute betrug bei dreimaliger Abscheidung im Ganzen 4,8 g. Das Rohprodukt schmolz bei 162—163° und ist wie jenes aus Salicylaldehydcyanhydrin dargestellte, in Benzol und Essigester leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Da aus letzterem Lösungsmittel das aus Cyanhydrin dargestellte Produkt gut krystallisiert, hoffte ich auch das nach Schwab erhaltene auf diese Weise reinigen zu können. Dabei zeigte sich aber, daß Alkohol hier zwar in demselben Maße löst, daß aber, trotz längeren Stehens der einmal gelöste Körper nur in Krusten an den Rändern herauskommt. Diesen Krusten haften schmierige Bestandteile an, die erst wieder durch Behandeln mit Alkohol entfernt werden konnten. Ich war also genötigt, nach einem anderen Lösungsmittel zu suchen und fand ein geeignetes in Pyridin. Dieses löst den Körper in der Hitze in sehr großem Maße und läßt ihn in der Kälte beinahe vollständig in dunkelroten Blättchen auskrystallisieren. Das Produkt wird scharf abgenutscht und das den Krystallaggregaten noch anhaftende Pyridin durch Waschen mit kaltem Alkohol entfernt. Der Schmelzpunkt liegt bei

---

[1]) Vergl. S. 14.

163—164°. Zur Analyse verwandte ich ein mehrmals aus Pyridin umkrystallisiertes und bei 103° getrocknetes Produkt:

I. 0,2069 g Substanz gaben 0,5814 g CO_2 und 0,1007 g H_2O.

II. 0,2062 g Substanz gaben 0,5796 g CO_2 und 0,1013 g H_2O.

III. 0,2069 g Substanz gaben bei 22° C. und 728 m/m 15,2 ccm N.

IV. 0,2029 g Substanz gaben bei 21° C. und 732 m/m 15,1 ccm N.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C =	76,64%	76,66%	—	—
H =	5,44%	5,49%	—	—
N =	—	—	7,92%	8,11%

Spaltung der auf beide Arten erhaltenen Körper.

Trotzdem Schmelzpunkt und Analyse beider Produkte ziemlich übereinstimmten, hegte ich dennoch Zweifel an ihrer Gleichheit, weil, wie bereits erwähnt wurde, der nach Schwab dargestellte Körper erheblich dunkler gefärbt ist und aus Alkohol auch viel schwieriger krystallisiert. Um etwaige Unterschiede gut zu erkennen, unterwarf ich beide Körper unter gleichartigen Bedingungen Spaltungsversuchen. Befriedigende Resultate erhielt ich dabei erst als ich in folgender Weise verfuhr:

Je 5 g beider Körper wurden in Aether suspendiert, unter Kühlung je 25 ccm conc. Salzsäure zugegeben und die Suspension kräftig durchgeschüttelt Die Salzsäure färbte sich dabei bräunlich und nach ungefähr zwei Stunden waren die ursprünglich im Aether suspendiert gewesenen Körper vollständig verschwunden. Aether- und Säureschicht wurden darauf getrennt.

Die ätherische Schicht von der Spaltung des gelbroten Körpers war fast farblos geworden, die vom dunkelroten dagegen bordeauxrot. Beide wurden des öfteren mit gleichen

Teilen Salzsäure durchgeschüttelt und diese mit dem salzsauren Anteil vereinigt. Darauf wurde mit Wasser gewaschen und alsdann der Aether bis auf kleine Anteile verdunsten gelassen. Zu diesem wurden gleiche Mengen conc. Natriumbisulfitlösung gegeben, da in beiden mittels der Eisenchloridreaktion Salicylaldehyd nachgewiesen worden war. Die in Form kleiner Blättchen zur Abscheidung kommende Bisulfitverbindung wurde abgesaugt und mit Aether ausgewaschen. Die Menge derselben betrug beim gelbroten Körper 3,0 g, beim dunkelroten 2,7 g.

Aus der Bisulfitverbindung wurde durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure der Aldehyd frei gemacht, mit Aether aufgenommen und dieser nach dem Trocknen abdestilliert Der Aldehyd hinterblieb als gelbliches Oel in einer Menge von 1,5 g beim gelbroten Produkt, von 1,4 g beim dunkelroten. Zur näheren Charakterisierung wurde aus beiden Anteilen das Salicylidenanilin

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_5$$

dargestellt, welches durch den bei 51° liegenden Schmelzpunkt, sowie durch seine Farbe und Krystallform ausgezeichnet ist.

Der von der Bisulfitverbindung ablaufende Aether war beim gelbroten Produkt fast farblos, dagegen zeigte jener von dunkelroten immer noch die oben bereits erwähnte karmoisin- bis bordeauxrote Färbung. Während der erstere beim Verdunsten nur einen minimalen Rückstand gab, schieden sich aus letzterem karmoisinrote Tafeln von rhombischem Habitus ab.

Dieses karmoisinrote Produkt, das in einer Ausbeute von 0,1—0,2 g auftrat, wurde aus Ligroin umkrystallisiert. In diesem Mittel ist es in der Kälte schwer löslich, in der Hitze dagegen sehr gut und scheidet sich beim Erkalten in Tafeln ab. Es ist ferner leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Das aus Ligroïn umkrystallisierte Produkt schmilzt bei 156°. Kocht man diesen Körper mit Natriumalkoholat, so verschwindet nach kurzem Erhitzen die karmoisinrote Farbe und an deren Stelle tritt eine hellgelbe

auf. Diese Erscheinung erklärte auch die früher gemachte Beobachtung, daß kurzes Aufkochen des dunkelroten Produktes mit 1% Natriumalkoholatlösung und nachheriges Verdünnen mit Wasser ein Produkt gibt, das genau wie das gelbrote schmilzt und aus Alkohol ebenso leicht und in denselben Formen krystallisiert. Leider war es mir nicht möglich, das karmoisinrote Nebenprodukt, das offenbar auch der Grund des etwas tieferen Schmelzpunktes des nach Schwab dargestellten Kondensationsproduktes ist, näher zu untersuchen. Doch konnte ich spektroskopisch nachweisen, daß der Körper schon dem ursprünglichen Produkt beigemischt ist und dessen dunkelrote Farbe bedingt. Es gelang mir nämlich durch Mischen der Lösungen dieses Körpers mit jenen des gelbroten, Teile des Spektrums zu löschen, die auch bei Lösungen des nach Schwab dargestellten Produktes verdunkelt sind, nicht aber bei solchen des aus Cyanhydrin dargestellten.

Die von der Spaltung herrührende salzsaure Schicht wurde mit dem vom Waschen des Aethers herrührenden Wasser verdünnt, darauf des Oefteren mit Aether ausgeschüttelt und dieser nach abermaligem Waschen mit den andern Anteilen vereinigt. Darauf wurde der noch in der Salzsäure gelöst bleibende Aether im Vakuumexsiccator zum Verdunsten gebracht.

Die so vorbereitete salzsaure Lösung wurde nun unter guter Eiskühlung tropfenweise bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Ammoniak versetzt. Dabei schied sich ein weißer Körper ab, welcher abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure betrug die Ausbeute an Rohprodukt beim gelbroten Körper 3,4 g, beim dunkelroten 3,2 g.

Beide Spaltkörper wurden roh einer vergleichenden Schmelzpunktsbestimmung unterworfen, die ergab, daß beide bei 151—152° unter Zersetzung schmolzen, also dasselbe Produkt sind.

In Alkohol ist dieses Spaltprodukt leicht löslich. Zur Reinigung wurde es aus Essigsäureäthylester umkrystallisiert,

aus welchem es in kleinen Prismen mit lebhaftem Glanz herauskommt. Diese schmolzen bei 154° unter Zersetzung.

Die Analyse des im Toluolbad getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

I. 0,0922 g Substanz gaben 0,2362 g CO_2 und 0,0501 g H_2O
II. 0,1702 g Substanz gaben 0,4380 g CO_2 und 0,1002 g H_2O
III 0,1908 g Substanz gaben bei 19,5° C u. 720 m/m 19,6 ccm N.

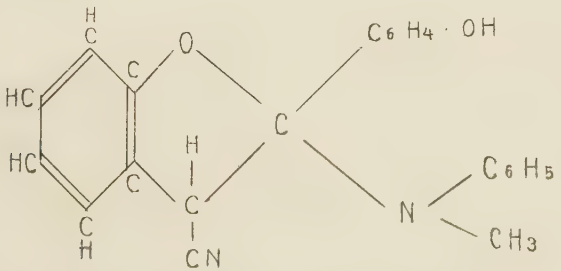
Gefunden:

	I.	II.	III.
C =	70,06%	70,18%	—
H =	6,59%	6,54%	—
N =	—	—	11,15%

Aus diesen Zahlen berechnet sich ein Körper mit der empirischen Formel $C_{15}\ H_{16}\ N_2\ O_2$. Theoretisch verlangt ein solcher Körper:

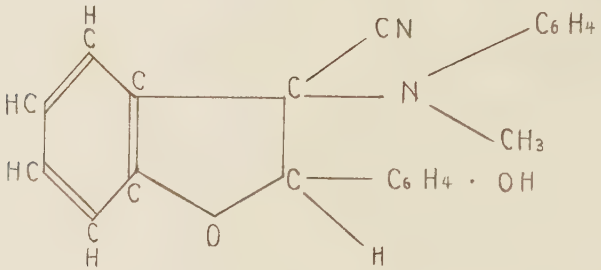
C = 70,3%
H = 6,24%
N 10,9%

Betrachtet man die bei der Spaltung auftretenden Produkte, so kommt von den früher für das Kondensationsprodukt als möglich aufgestellten Konstitutionsformeln nur die an erster und dritter Stelle in Frage. Denn bei einer Verbindung von der Formel:

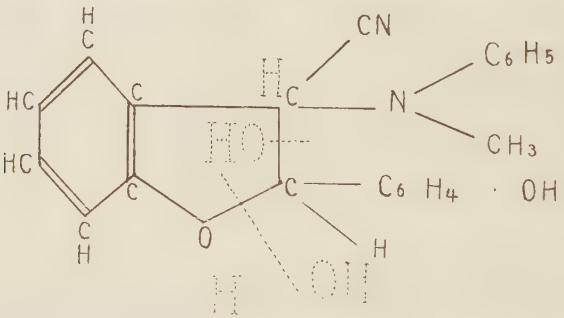


erscheint eine derartige Spaltung ausgeschlossen.

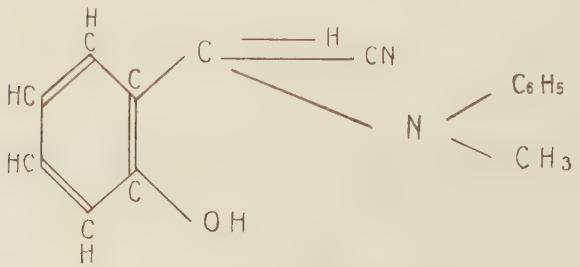
Betrachtet man dagegen die an erster Stelle angegebene Formel:



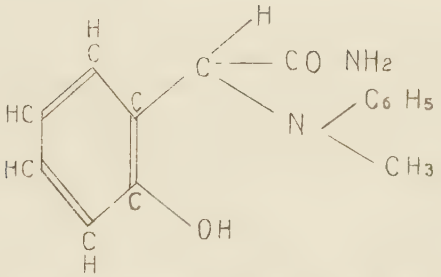
und läßt hier Salicylaldehyd sich abspalten, so ersieht man, daß dies unter Aufnahme von Wasser und Aufsprengung des Furfuranringes in folgender Weise leicht eintreten kann:



Durch diese Abspaltung von Salicylaldehyd gelangt man zu einem Nitril von der Form:

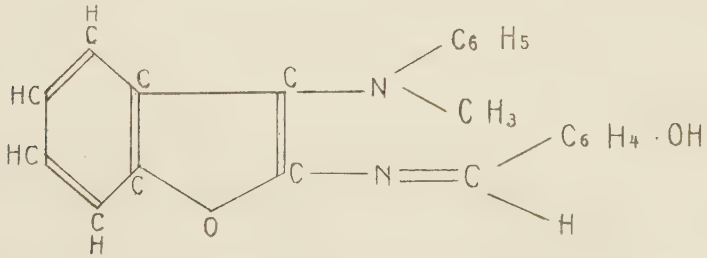


das in Gegenwart der conc. Salzsäure zu dem entsprechenden Amid:

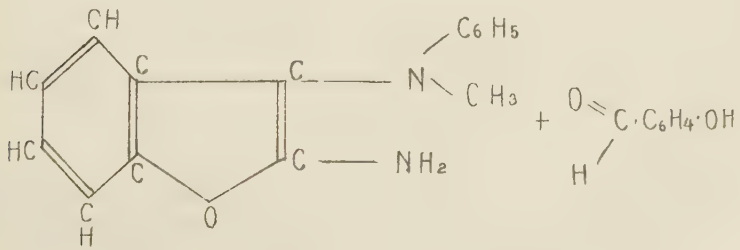


verseift wird. Dies letztere ist in der salzsauren Schicht als salzsaures Salz vorhanden. Uebersättigt man diese mit Ammoniak, so scheidet es sich in freier Form ab. Auf dieses stimmen die bei der Analyse gefundenen Zahlen.

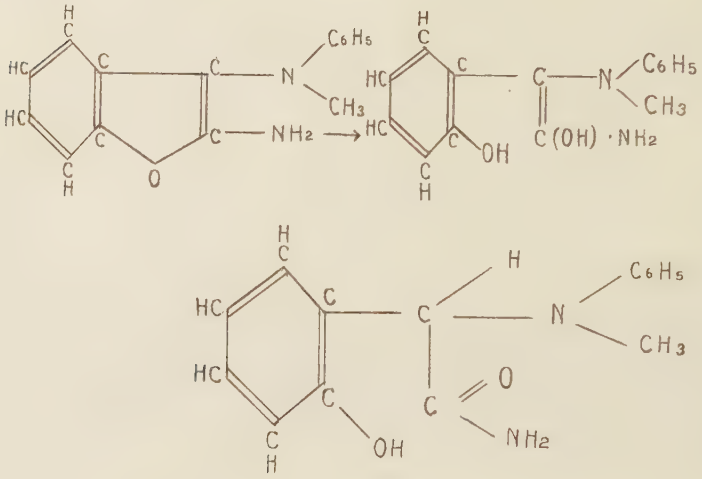
Die dritte für das Kondensationsprodukt aufgestellte Formel, nämlich:



erlaubt die bei der Spaltung auftretenden Produkte ebenfalls zu erklären. Die Spaltung muß hier zwischen dem Stickstoff- und dem doppelgebundenen Kohlenstoffatom eintreten, wodurch man zu folgenden Produkten gelangt:



Das zuerst entstehende Amin erfährt dann unter Aufnahme von Wasser eine weitere Spaltung nach dem Schema:



Um die aus der empirischen Zusammensetzung und der Bildungsweise des Spaltproduktes abgeleitete Formel eines Säureamides weiter sicher zu stellen, versuchte ich eine

Verseifung des Spaltproduktes.

Dieselbe gelang mir, nachdem ich mit Salzsäure und Alkalien nicht zum Ziele gekommen war, schließlich folgendermaßen:

1 g des rohen, weißen Spaltproduktes wurden mit 10 ccm einer 50 % Essigsäure kurz aufgekocht. Hierbei trat Lösung ein und beim Erkalten schied sich ein weißer Körper in Blättchen ab, der abgenutscht, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und gewogen wurde. Die Ausbeute betrug 0,75 g. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise erhaltenen Körpers ergab sich zu 124—125° C.

Das Produkt wurde aus Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, umkrystallisiert, wodurch sich sein Schmelzpunkt auf 127° erhöhte und auch bei öfterem Umkrystallisieren konstant blieb. Es bildet weiße, glänzende Blättchen.

Um zu untersuchen, welchen Einfluß die Konzentration der Essigsäure bei dem Prozeß hat, wurden noch folgende Versuche angestellt.

1 g des rohen Spaltproduktes wurden mit 10 ccm Eisessig erwärmt. Schon bei geringem Erhitzen trat Lösung ein, weshalb von einem Aufkochen abgesehen wurde. Bei längerem Stehen schieden sich 0,54 g eines weißen Körpers ab. Nach dem Umkrystallisieren wurde er mit dem mittels 50 % Essigsäure erhaltenen Körper einer vergleichenden Schmelzpunktsbestimmung unterworfen, welche ergab, daß beide Körper gleich schmelzen.

Ferner wurde 1 g des Spaltproduktes in der Kälte mit 10 ccm Eisessig geschüttelt. Es trat nach einiger Zeit Lösung ein und nach einem Tage zeigten sich im Glase weiße Blättchen, die mit denen auf obige Weise erhaltenen vollkommen übereinstimmten. Die Ausbeute betrug hier 0,56 g. Auch mit einer Essigsäure von geringerer Konzentration konnte der Spaltkörper verseift werden; doch mußte man dabei länger kochen.

In Wasser ist der durch die Verseifung des Spaltproduktes vom Fp. 154° gewonnene Körper unlöslich. Von Alkalien wird er in der Kälte langsam, rascher in der Hitze gelöst. Säuren fällen aus einer in der Kälte oder durch gelindes Erwärmen bereiteten Lösung einen kleinen Teil des bei 127° schmelzenden Körpers wieder aus, falls diese Fällung sofort vorgenommen wird. Kohlensaure Alkalien lösen ihn in der Kälte nicht, beim Erwärmen nur sehr langsam.

Die Mutterlaugen des weißen Körpers vom Fp. 127° scheiden beim Verdünnen mit Wasser noch ein etwas gelblich gefärbtes Produkt ab, das nach dem Umkrystallisieren denselben Fp. zeigte.

Diese Mutterlaugen wurden darauf mit Natronlauge übersättigt und gekocht. Dabei trat starker Ammoniakgeruch auf. Das Ammoniak wurde weiter durch Bläuen von rotem Lackmuspapier nachgewiesen.

Zur Analyse verwandte ich ein mehrmals aus Alkohol umkrystallisiertes und im Vakuumexsiccator zur Konstanz getrocknetes Produkt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1572 g Substanz gaben 0,4325 g CO_2 und 0,0797 g H_2O.
II. 0,1195 g Substanz gaben 0,3310 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
III. 0,1420 g Substanz gaben 0,3917 g CO_2 und 0,0721 g H_2O.
IV. 0,1409 g Substanz gaben bei 719 m/m u. 21° C 8,1 ccm N.
V. 0,1461 g Substanz gaben bei 719 m/m u. 20,5° C 8,2 ccm N.

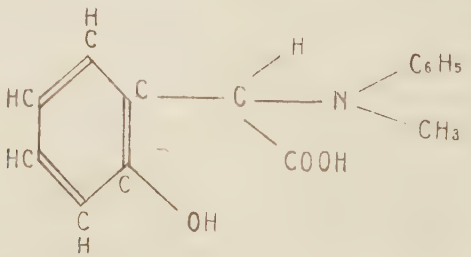
Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	75,03%	75,54%	75,23%	—	—
H =	5,63%	5,76%	5,66%	—	—
N =	—	—	—	6,18%	6,05%

Aus diesen Zahlen berechnet sich ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{15}H_{13}NO_2$, welcher verlangt:

C = 75,31%
H = 5,44%
N = 5,86%

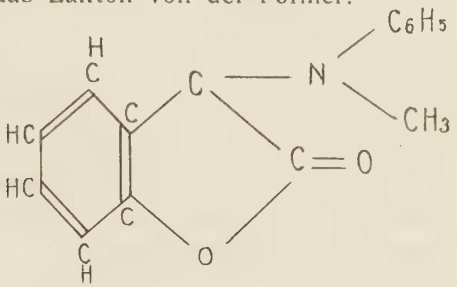
Ein derartiger Körper enthält die Bestandteile von 1 Molekül Wasser weniger wie die, dem Amid entsprechende Karbonsäure:



der die empirische Zusammensetzung $C_{15}H_{15}N_2O_2$ zukommt.

Nun ist aber diese Säure eine γ-Oxysäure, von denen bekannt ist, daß sie häufig große Neigung zeigen in Laktone überzugehen. Da nun das erhaltene Produkt, wie oben

erwähnt wurde, in Soda unlöslich und in Alkalien nur langsam in der Kälte löslich ist, so ergiebt sich der Gedanke, daß dasselbe das Lakton von der Formel:



ist.

Daß die Bildung dieses Produktes unter Verseifung eines Säureamids zu Stande kommt, folgt daraus, daß in den Mutterlaugen davon reichlich Ammoniak nachgewiesen werden konnte. Bemerkenswert ist, daß beim Kochen mit Alkalien und auch schon mit Sodalösung ein deutlicher Geruch nach Monomethylanilin auftritt, was auf eine Zersetzung des Körpers hinweist. Doch konnten gut charakterisierte Verbindungen hierbei nicht gefaßt werden. Diese Zersetzung erklärt auch, warum eine Verseifung des Amids mit Alkali nicht zum Ziel führt.

Nachdem durch die vorstehend beschriebene Verseifung das Spaltprodukt vom Schmelzpunkt 154° als Säureamid charakterisiert worden war, ging ich daran, die in demselben angenommene freie Hydroxylgruppe nachzuweisen. Dies gelang mir sowohl durch Benzoylierung als auch durch Darstellung eines Natriumsalzes. Da letzteres aber in Wasser und den bekannten Krystallisationsmitteln sehr leicht löslich ist und deswegen nicht rein dargestellt werden konnte, so habe ich es nicht analysiert und beschränke mich darauf, mitzuteilen, daß es aus dem Spaltprodukt durch Erwärmen mit wenig 10% Natronlauge in perlmutterglänzenden Blättchen abgeschieden wird.

Benzoylierung des Spaltproduktes vom Schmelzpunkt 154°.

Dieselbe geschah nach Schotten-Baumann, indem 3 g des Spaltkörpers in 10% Natronlauge gelöst wurden und unter Schütteln und gelegentlichem Kühlen tropfenweise überschüssiges Benzoylchlorid zugefügt wurde. Die Benzoylverbindung scheidet sich unter Erwärmen als halbfeste Masse ab, die bei längerem Stehen fest wird. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 204°. Die Verbindung ist in Alkohol schwer, leichter in Essigester löslich und krystallisiert aus diesem in Prismen vom Schmelzpunkt 205°.

Die im Toluolbad zur Konstanz getrocknete Verbindung wurde mit folgenden Resultaten analysiert:

I. 0,1988 g Substanz gaben 0,5322 g CO_2 und 0,0902 g H_2O.
II. 0,1945 g Substanz gaben 0,4941 g CO_2 und 0,0920 g H_2O.
III. 0,1711 g Substanz gaben bei 21° C und 722 m/m 12,6 ccm N.

Gefunden:

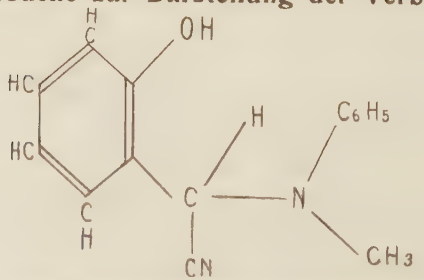
	I.	II.	III
C =	73,01%	73,04%	—
H =	5,48%	5,57%	—
N =	—	—	7,95%

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2O_3$:

C = 73,33%
H = 5,55%
N = 7,77%

Es liegt demnach die erwartete Benzoylverbindung vor.

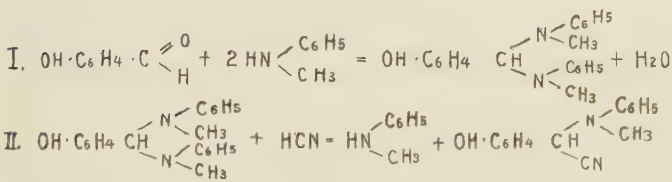
Versuche zur Darstellung der Verbindung:



Die Darstellung dieser Verbindung erschien wünschenswert, weil es wahrscheinlich ist, daß die Bildung des roten

Körpers vom Schmelzpunkt 164—165° über dieselbe erfolgt. Da die von Tiemann und Piest [1]) zur Darstellung solcher Nitrile angegebene Methode hier nicht anwendbar ist, weil durch das dort vorgeschriebene Erhitzen sofort die Bildung des roten Körpers stattgefunden hätte, ließ ich auf eine alkoholische Lösung von 20 g Monomethylanilin und überschüssiger Blausäure eine alkoholische Lösung von 5 g Salicylaldehyd unter Kühlen und Rühren einwirken. Darauf blieb das Ganze 24 Stunden stehen. Nun wurde mit der berechneten Menge 1% Salzsäure überschüssiges unverändertes Amin gebunden und mit Aether der eventuell gebildete Körper nebst unverändertem Aldehyd ausgeschüttelt. Da in diesem Aetherauszug unveränderter Aldehyd nachgewiesen werden konnte, ließ ich die größte Menge des Aethers verdunsten, fügte Natriumbisulfitlösung zu und filtrierte die abgeschiedene Bisulfitverbindung des Aldehyds ab. Nach dem Trocknen ward diese gewogen und es ergab sich dabei, daß sie genau der angewandten Menge Aldehyd entsprach. Ebenso erhielt ich nach dem Freimachen mit Alkali und Ausäthern die Gesamtmenge des Amins zurück. Es war also keine Reaktion eingetreten.

Ich versuchte nun mein Ziel im Sinne der folgenden Reaktionen zu erreichen:



Eibner [2]) gibt zwar an, daß die Reaktion zwischen Aldehyden und Aminen mit wachsender Kohlenstoffzahl der Aldehyde abnehme und bei aromatischen Aldehyden über-

[1]) Ber. 15. S. 2028.

[2]) Ann. 328. S. 126.

haupt nicht mehr eintrete. Des Weiteren sagt er, daß die Diphenaminverbindungen als Derivate der betreffenden Aldehydhydrate anzusehen seien, und daß aus diesem Grunde die Bildung solcher Derivate mit der Zunahme der Schwerlöslichkeit der betreffenden Aldehyde in Wasser ganz aufhöre. Dies sei bei aromatischen Aldehyden unbedingt der Fall. Dennoch wollte ich es nicht unterlassen, wenigstens einen Versuch zu machen:

20 g Monomethylanilin wurden in Alkohol gelöst und soviel Wasser zugegeben, daß bei Eiskühlung gerade noch eine klare Lösung vorhanden war. Zu dieser ließ ich unter Eiskühlung und Rühren eine ebenso vorbereitete Lösung von Aldehyd eintropfen und überließ das Ganze einen Tag sich selbst.

Die Hälfte der Reaktionsflüssigkeit wurde darauf wie im vorigen Falle behandelt, ergab aber lediglich Salicylaldehyd und Monomethylanilin. Die zweite Hälfte wurde ausgeäthert und dem Aetherauszug Blausäure in Ueberschuß zugegeben um etwa gebildete Diphenaminbase, die bei der andern Hälfte durch das Behandeln mit Salzsäure in die Komponenten gespalten worden sein konnte, im Sinne der zweiten Gleichung in die gewünschte Cyanverbindung überzuführen. Die Lösung wurde dann der Verdunstung überlassen, wobei sie allmählig dunkler wurde und ein rötlich-gelbes Oel hinterließ, das sich rasch rot färbte und neben harzigen Bestandteilen den roten Körper vom Schmelzpunkt 164—165° auskrystallisieren ließ.

Auch diese Versuche hatten das gewünschte Produkt nicht bekommen lassen.

Nachdem ich diese Versuche längst abgeschlossen und bereits das später zu schildernde analoge Produkt aus 1 Mol. Salicylaldehydcyanhydrin und 1 Mol. Piperidin erhalten hatte [1]) wurde ich auf eine Arbeit von Knoevenagel [2]) aufmerksam, der solche Nitrile ausgehend von der Bisulfitverbindung des betreffenden Aldehyds dargestellt hat. Ich wollte auch diese

[1]) Vergl. Seite 40

[2]) Knoevenagel, Ber. 37. S. 4086.

Methode nicht unversucht lassen und wählte als Vorbild die Darstellung des Nitrils aus Benzaldehyd, Natriumbisulfit, Monomethylanilin und Cyankalium, obwohl Bucherer [1]) später nachgewiesen hat, daß sich das Nitril nicht nach der Annahme Knoevenagels, sondern über das Cyanhydrin bildet, da sich die Natriumbisulfitverbindung des Benzaldehyds und Monomethylanilin selbst bei 40stündigem Erhitzen nicht vereinigen.

Zur Uebertragung der Reaktion löste ich 10 g Salicylaldehydbisulfitnatrium in Wasser, gab zu dieser Lösung die berechnete Menge Monomethylanilin und erhitzte am Rückflußkühler 3 Std. Da der Augenschein lehrte, daß eine sehr beträchtliche Menge Monomethylanilin unverändert geblieben war, zog ich vor dieses vor dem Zusatz von Cyankalium auszuäthern. Dabei erhielt ich nach dem Verdunsten des Aethers beinahe sämtliches, in die Reaktion eingeführtes Monomethylanilin zurück. Geringe Mengen waren in Reaktion getreten, aber nach Zugabe von Cyankalium zu der Lösung erhielt ich keinen farblosen Körper, sondern es bildete sich ein Oel, das sich schnell rot färbte und wiederum den Körper vom Schmelzpunkt 164—165° abschied.

Benzoylierung des Produktes vom Schmelzpunkt 164—165°.

Die Darstellung dieser Verbindung geschah, um die im roten Körper angenommene freie Hydroxylgruppe nachzuweisen. Da dieser Körper in Natronlauge unlöslich ist, so konnte ich von dem gewöhnlich angewandten Benzoylierungsverfahren nach Schotten-Baumann keinen Gebrauch machen. Ich führte deshalb die Benzoylierung in Pyridinlösung aus.

5 g des Produktes wurden in überschüssigem Pyridin gelöst und zu dieser Lösung 3 g Benzoylchlorid tropfenweise unter Schütteln und Kühlen zugegeben. Unter heftiger Erwärmung trat Reaktion ein und nach kurzem Stehen schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der abgenutscht und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Er ist in diesem Mittel sehr leicht löslich und wird daraus in goldgelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 144° erhalten.

[1]) Bucherer, Ber. 39. S. 2813.

Die Pyridin-Mutterlauge ließ ich in verdünnte Schwefelsäure einfliessen und erhielt so einen zuerst ölig ausfallenden Körper, der aber bei längerem Stehen vollkommen fest wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert schied sich dieser Körper in goldgelben glänzenden Blättchen ab und erwies sich durch seinen, bei 144° liegenden Schmelzpunkt als identisch mit dem zuerst erhaltenen Körper.

Nach dem Trocknen im Toluolbad wurde die Verbindung analysiert:

I. 0,2112 g Substanz gaben 0,6025 g CO_2 und 0,0982 g H_2O.

II. 0,1894 g Substanz gaben 0,5398 g CO_2 und 0,0864 g H_2O.

III. 0,2287 g Substanz gaben bei 23,5° C. und 717 m/m 13,6 ccm N.

IV. 0,2227 g Substanz gaben bei 25° C. und 717 m/m 13,2 ccm N.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C =	77,80%	77,83%	—	—
H =	5,11%	5,07%	—	—
N =	—	—	6,29%	6,22%

Theoretisch verlangt für $C_{29}H_{22}N_2O_3$:

C = 78,02%
H = 4,93%
N = 6,09%

Es liegt demnach tatsächlich eine Benzoylverbindung des Kondensationsproduktes vom Schmelzpunkt 164—165° vor.

Da ich die Benzoylierung zu einer Zeit durchgeführt hatte, wo die Identität des Körpers vom Schmelzpunkt 164—165° mit dem nach Schwab erhaltenen noch nicht feststand, war damals auch letzterer Körper benzoyliert worden. Dabei ergab sich sowohl im Verlauf der Benzoylierung als auch bezüglich der resultierenden Produkte kein Unterschied.

Kondensationsversuch mit Aethylanilin.

Um zu sehen, ob auch andere in die Reihe des Monomethylanilins gehörende Amine der Kondensation mit Salicylaldehydcyanhydrin und Salicylaldehyd fähig sind, ersetzte ich Monomethylanilin durch Monoäthylanilin. Ich gelangte dabei, sowohl ausgehend vom Cyanhydrin als auch nach der von Schwab angegebenen Methode zum Ziele. Nach beiden Arten erhielt ich einen gelben Körper, doch dauerte dessen Bildung, besonders wenn man das Schwab'sche Verfahren anwendet, entschieden länger.

Das resultierende Kondensationsprodukt ist in Essigester, Ligroin, Pyridin leicht löslich. Aus Alkohol krystallisiert es in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 104°. Die Analyse des im Vakuumexsiccator getrockneten Körpers lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1570 g Substanz gaben 0,4464 g CO_2 und 0,0809 g H_2O

II. 0,1002 g Substanz gaben bei 20,5° C und 717 m/m 8,2 ccm N.

Gefunden:

C = 77,54%
H = 5,72%
N = 7,95%

Theoretisch verlangt C_{23} H_{20} N_2 O_2:

C = 77,52%
H = 5,61%
N = 7,87%

Es liegt demnach ein Körper von analoger Zusammensetzung vor wie bei der Kondensation mit Methylanilin.

Kondensation von Salicylaldehyd, Piperidin und Cyankalium.

Im Verlauf der Untersuchung über die Konstitution des roten Körpers aus Salicylaldehyd, Monomethylanilin und Blausäure, versuchte ich, um die Verallgemeinerungsfähigkeit der Kondensation noch weiter zu prüfen, Monomethylanilin

außer durch Aethylanilin auch durch Piperidin zu ersetzen. Da die Kondensation unter Benutzung des fertigen Cyanhydrins zeitraubend ist, arbeitete ich zunächst nach der Cyankalium-Methode.

Zu 3,2 g Salicylaldehyd (2 Mol.) wurde in alkoholischer Lösung 1 g Piperidin gegeben, wobei geringe Erwärmung und Rotfärbung eintrat. Der Lösung wurde dann eine solche von 0,8 g Cyankalium in Wasser zugesetzt und im Uebrigen so verfahren, wie bei der Darstellung des Kondensationsproduktes mit Monomethylanilin. [1]) Am anderen Morgen hatte sich ein hellgelber Körper in Nadeln abgeschieden, welcher abfiltriert und getrocknet wurde. Auch aus den Mutterlaugen schieden sich noch Anteile des Kondensationsproduktes ab. Die ersten vier Krystallisationen betrugen zusammen 1,3 g, doch ist damit die Abscheidung noch nicht beendet. Das Rohprodukt zeigte einen Schmelzpunkt von 138—139°.

Zur Reinigung wurde es aus Alkohol umkrystallisiert. In diesem ist es leicht löslich und kommt in äußerst feinen, sich verfilzenden Nadeln heraus. Die reine Substanz schmilzt bei 140°.

Zur Analyse verwandte ich ein im Vakuumexsiccator zur Konstanz getrocknetes Produkt.

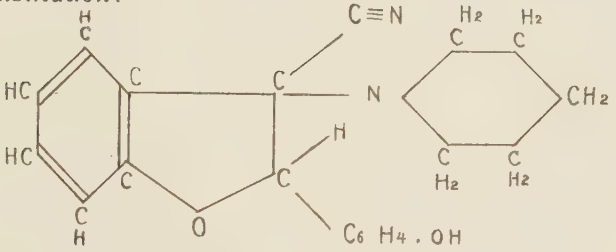
I. 0,1630 g Substanz gaben 0,4497 g CO_2 und 0,0918 g H_2O.
II. 0,2000 g Substanz gaben 0,5488 g CO_2 und 0,1119 g H_2O.
III. 0,1830 g Substanz gaben bei 711 m/m und 20° C 15,3 ccm N.

Gefunden:

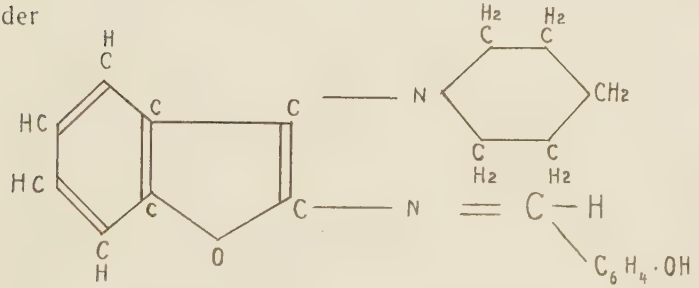
	I.	II.	III.
C =	75,24%	74,84%	—
H =	6,25%	6,21%	—
N =	—	—	8,92%

[1]) Siehe Seite 20.

Nach diesen Ergebnissen kann das Produkt analog dem aus Monomethylanilin dargestellten eine Substanz von der Konstitution:



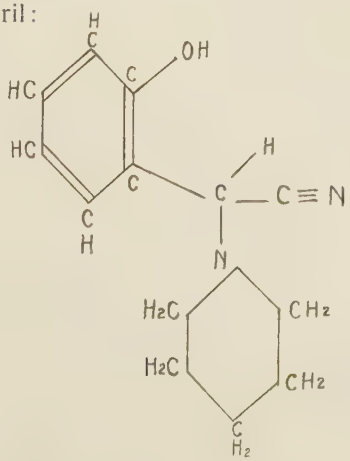
oder



sein, die theoretisch

C = 75,00%
H = 6,25%
N = 8,75% verlangt.

Als Zwischenprodukt ist dabei das α - Piperidino - o - oxyphenylacetonitril:



anzunehmen.

Darstellung des α - Piperidino - o - oxyphenylacetonitrils.

Während es mir bei der Kondensation von Salicylaldehydcyanhydrin und Monomethylanilin nicht gelang, das entsprechende Produkt zu fassen, hatte ich bei jener mit Piperidin Erfolg.

Bei einem Versuch, den gelben Körper vom Fp. 140° ausgehend vom Cyanhydrin darzustellen, bemerkte ich, daß weiterer Zusatz von Aether zu einer ätherischen Lösung von Cyanhydrin und Piperidin einen weißen Körper fällt. Ich verfolgte diese Beobachtung und gelangte dadurch zu zwei verschiedenen Substanzen. Dieselben werden erhalten, wenn man zu einer ätherischen Lösung von Salicylaldehydcyanhydrin (aus 10 g Salicylaldehyd) unter Eiskühlung die monomolekulare Menge Piperidin (7 gr) in Aetherlösung zufügt. Nach kurzer Zeit tritt in der vorher vollkommen klaren Lösung eine Trübung ein.

Der Inhalt des Kolbens wird nun unter Rühren in Aether eingegossen, wobei sich Flocken eines weißen Körpers abscheiden, welche sich unter Gelbfärbung rasch zu einem zähen Produkt zusammenballen. Wird diese teigige Masse in ihrer ätherischen Mutterlauge kräftig durchgerührt, so wird sie allmählig fest und pulverig und kann nun gut filtriert werden. Die Ausbeute an exsiccatortrocknem Produkt beträgt bei Anwendung obiger Mengen Ausgangsmaterial ca. 3 g; es schmilzt zwischen 85—94°.

Die Mutterlaugen dieses Körpers werden rasch zum Verdunsten gebracht, wodurch ein etwas gelblich gefärbter in Prismen krystallisierender Körper neben etwas harzigen Verunreinigungen hinterbleibt. Derselbe kann durch Digerieren mittels kalten Methylalkohols von den anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. Beim Abfiltrieren der Digestionsflüssigkeit hinterbleibt ein vollständig weißer Körper, welcher bei 94—95° schmilzt. Seine Ausbeute beträgt etwa 9,5 g. Die methylalkoholische Digestionsflüssigkeit hinterläßt beim Verdunsten neben harzigen Anteilen noch kleine Mengen desselben Körpers, die durch abermaliges Behandeln mit

wenig Methylalkohol rein erhalten werden. Außer in Aether ist dieser Körper auch reichlich in heißem Methylalkohol löslich und krystallisiert aus dieser Lösung in derben Prismen vom Schmelzpunkt 95°.

Zur Analyse verwandte ich ein im Exsiccator zur Konstanz getrocknetes Produkt. Dasselbe lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2147 g Substanz gaben 0,5659 g CO_2 und 0,1422 g H_2O.
II. 0,1948 g Substanz gaben 0,5151 g CO_2 und 0,1307 g H_2O.
III. 0,0932 g Substanz gaben bei 713 m/m u. 23° C 11,6 ccm N.
IV. 0,1510 g Substanz gaben bei 708 m/m u. 17° C 18,4 ccm N.

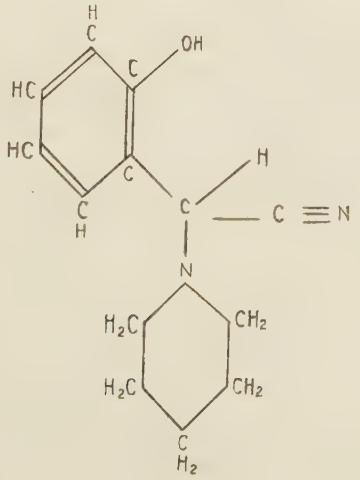
Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C =	71,80%	72,11%	—	—
H =	7,36%	7,46%	—	—
N =	—	—	13,13%	13,14%

Aus diesen Werten berechnet sich ein Körper von der empirischen Zusammensetzung C_{13} H_{16} N_2O, der folgende Werte verlangt:

C = 72,22%, H = 7,40%, N = 12,96%.

Diese Zusammensetzung deutet unter Berücksichtigung der Bildungsweise der Substanz auf eine Verbindung von der Konstitution:



In der Litteratur fand ich später, daß ein solcher Körper bereits von Knoevenagel [1]) aus der Bisulfitverbindung des Salicylaldehyds, Piperidin und Cyankalium erhalten worden ist. Ich stellte ihn daher nach den Angaben Knoevenagels her und fand, daß beide Körper identisch sind.

Ein Versuch, nach der ersten Methode aus Monomethylanilin, den entsprechenden Körper zu erhalten, hatte keinen Erfolg.

Das in Aether nicht lösliche Nebenprodukt, dessen Schmelzpunkt durch öfteres Behandeln mit Aether allmählig auf 138—139° stieg, wurde umzukrystallisieren versucht, doch gelangte ich zu keinem Resultat.

Behandelt man den noch nicht mit Aether gewaschenen Körper mit Aceton, Essigester, oder Chloroform, so wird er zuerst teigig Beim längeren Einwirken dieser Agentien wird er aber allmählig wieder fest und es resultiert schließlich ein weißes Pulver, das ebenfalls bei 138 – 139° schmilzt. Behandelt man dagegen ein öfters mit Aether gewaschenes Produkt mit obigen Mitteln, so tritt kein Teigigwerden mehr ein, sondern man erhält sofort einen weißen Körper. Aber auch diesen konnte ich nicht umkrystallisieren und mußte ich mich begnügen, ein bis zur Konstanz des Schmelzpunktes mit Aether respektive Aceton behandeltes und im Vakuumexsiccator getrocknetes Produkt zu analysieren.

I. 0,1519 g Substanz gaben 0,3671 g CO_2 und 0,0980 g H_2O

II 0,1502 g Substanz gaben 0,3650 g CO_2 und 0,1056 g H_2O

III 0,1300 g Substanz gaben bei 712 m/m und 20° C 14,4 ccm N.

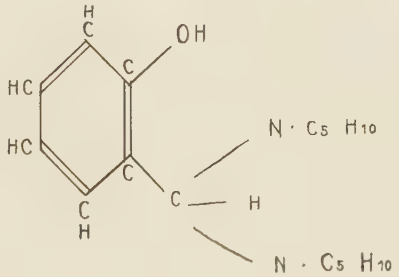
IV. (mit Aceton behandeltes Produkt)
0,0994 g Substanz gaben bei 708 m/m u. 21° C. 10,85 ccm N.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C =	65,85%	66,27%	—	—
H =	7,16%	7,27%	—	—
N =	—	—	11,82%	11,52%

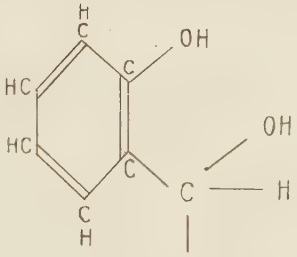
[1]) Ber. 37. S. 4086

Aus diesen Werten konnte eine Formel mit Sicherheit nicht abgeleitet werden Eine eventuell gebildete Diphenaminbase:



würde 74,45% C
9,49% H
10,21% N verlangen.

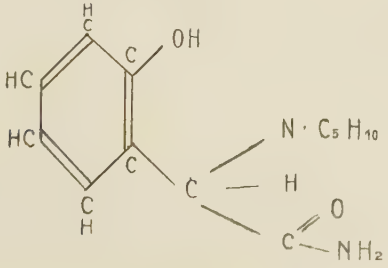
Annähernd passen obige Werte auf folgenden, bei der Einwirkung von Piperidin auf Cyanhydrin möglichen Körper:



$C_5H_{10}N—C=NH$

Berechnet: C = 66,66%
H = 7,69%
N = 11,96%

Die gleiche empirische Zusammensetzung besitzt das Amid von der Konstitution:



Dasselbe kann aber in dem erhaltenen Körper nicht wohl vorliegen, weil es einen, wie später gezeigt wird, erheblich höheren Schmelzpunkt hat.

Versuch, den gelben Körper vom Fp. 140° ausgehend vom α - Piperidino - o - oxyphenylacetonitril zu erhalten.

3 g des Nitrils wurden in Alkohol gelöst und dieser Lösung die berechnete Menge Salicylaldehyd zugesetzt. Darauf wurde am Rückflußkühler 10 Minuten erhitzt, wobei allmählich eine rötliche Farbe auftrat. Bei Erkalten schieden sich gelbe Nadeln ab, welche genau so ausschauten, wie die nach der Cyankalium-Methode erhaltenen. Sie wurden abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Die Mutterlaugen wurden immer wieder unter Rückflußkühlung erhitzt. Die Dauer der einzelnen Erhitzungszeiten und die dabei erzielten Ausbeuten sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Dauer der Erhitzung in Minuten:	Ausbeute in gr
1.	10	0,6
2.	30	1,4
3.	60	0,9
4.	60	0,8
5.	60	0,5

Bei einer 6. Erhitzung schieden sich nur noch so geringe Mengen der gelben Substanz ab, daß von einer Bestimmung derselben abgesehen ward. Statt theoretisch 5 g waren also ca. 4,2 g erhalten worden.

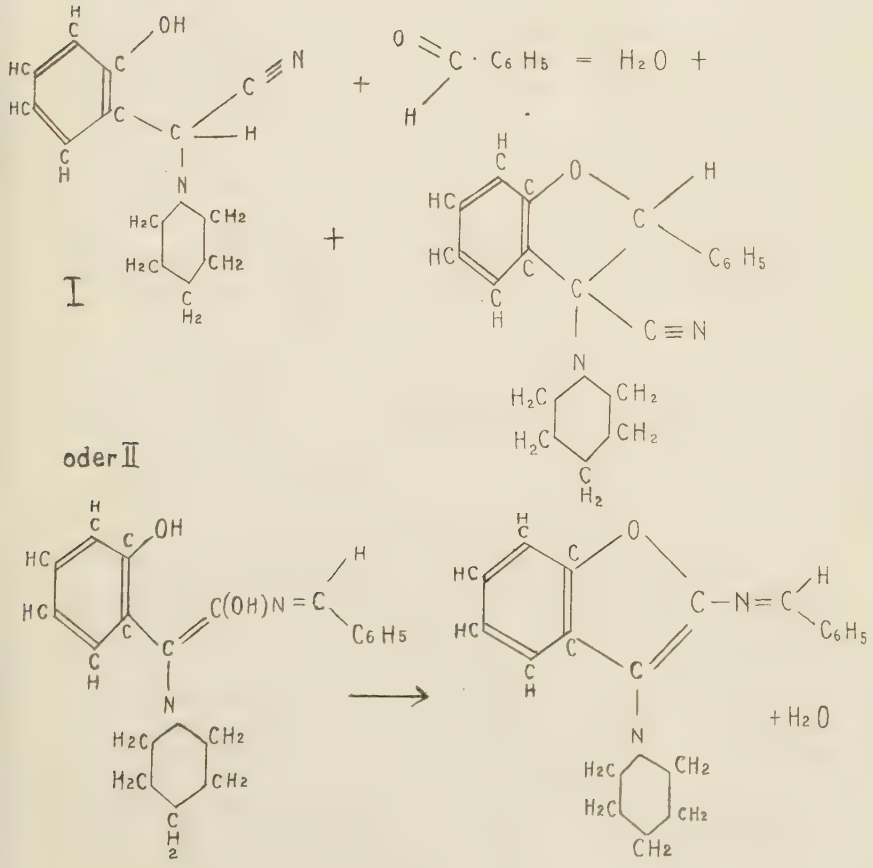
Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Produktes lag wie bei der mittels Cyankalium erhaltenen Verbindung bei 140°. Zur Kontrolle führte ich eine Stickstoffbestimmung aus.

0,1374 g Substanz gaben bei 722 m/m und 21° C. 11,4 ccm N.

Gefunden: 8,96%

Berechnet: 8,75%.

Nachdem auf diese Weise die Synthese des Piperidinproduktes ausgehend vom α - Piperidino - o - oxyphenylacetonitril gelungen war, versuchte ich eine weitere Verallgemeinerung der Kondensation durch Ersatz des zweiten Moleküls Salicylaldehyd durch Benzaldehyd.



0,5 g Nitril wurden in Alkohol gelöst und dazu die berechnete Menge Benzaldehyd gegeben. Die Lösung blieb farblos, eine Temperaturerhöhung konnte nicht bemerkt werden.

Darauf erhitzte ich am Rückflußkühler, wobei allmählig die Farbe in Rot überging. Das Erhitzen setzte ich eine Stunde lang fort und ließ darauf erkalten.

Da sich jedoch nur eine ganz geringe Menge eines, wie beim vorigen Versuch aussehenden gelben Körpers abschied, erhitzte ich unter Rückfluß noch weitere zwei Stunden und überließ dann den Inhalt des Kölbchens sich selbst. Bis zum andern Tage hatte sich nunmehr eine reichlichere Abscheidung gelber Nadeln gebildet, welche abfiltriert, getrocknet und gewogen wurden. Die Ausbeute betrug 0,2 g. Der Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz auffallender Weise wiederum bei 140° C. Die Analyse bestätigte, daß hier der frühere Körper gebildet worden war.

0,1312 g Substanz gaben 0,3597 g CO_2 und 0,0734 g H_2O.

Gefunden: C = 74,77%
H = 6,21%

Berechnet für $C_{20}\ H_{20}\ N_2O$:
C = 78,94%
H = 6,58%
N = 9,21%

Berechnet für $C_{20}\ H_{20}\ N_2\ O_2$
C = 75,00%
H = 6,25%
N = 8,75%

Dieses Ergebnis zeigt, daß der Benzaldehyd nicht im gleichen Maße wie Salicylaldehyd befähigt ist, mit dem Nitril zusammenzutreten. Daß bei dem Versuch wiederum der Körper vom Fp. 140° erhalten wurde, ist, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt werden konnte, darauf zurückzuführen, daß sich das Nitril bei längerem Erhitzen in alkoholischer Lösung zersetzt und der dabei frei werdende Salicylaldehyd sich sofort mit noch unverändertem Nitril kondensiert.

Spaltung des Piperidinkondensationsproduktes vom Fp. 140°.

Zum Nachweis der analogen Konstitution der mittels Piperidins und mittels Monomethylanilins dargestellten Produkte wurde noch eine Spaltung des Piperidin-Derivates durchgeführt

Zu diesem Zwecke wurden 5 g des vorerwähnten Produktes in Aether suspendiert und hiezu conc. Salzsäure gegeben. Bei der Verarbeitung der resultierenden Schichten verfuhr ich genau so, wie bei der Spaltung des roten Produktes [1]). Da in der ätherischen Schicht wieder Salicylaldehyd nachgewiesen werden konnte, wurde derselbe als Bisulfitverbindung abgeschieden.

Die Menge derselben betrug 3,1 g entsprechend 1,56 g Aldehyd. Der von der Bisulfitverbindung ablaufende Aether hinterließ beim Verdunsten einen minimalen Rückstand.

Aus der salzsauren Schicht konnte mittels Ammoniak ein weißer, als Rohprodukt bei 158—159° unter Zersetzung schmelzender Körper gefällt werden.

Derselbe war in Essigester ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung wurde er durch Versetzen mit Wasser bis zur eintretenden Trübung in Prismen erhalten, welche bei 162—163°, ebenfalls unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. 0,1124 g Substanz gaben 0,2752 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.

II. 0,1924 g Substanz gaben bei 20° C und 721 m/m 21,6 ccm N.

Gefunden:

C = 66,77%
H = 7,91%
N = 12,16%

---

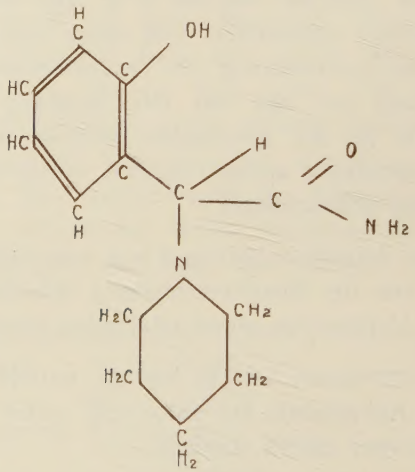
[1]) Siehe S. 22.

Diese Zahlen stimmen auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{13}H_{18}N_2O_2$ der theoretisch

$$C = 66{,}66\,\%$$
$$H = 7{,}69\,\%$$
$$N = 11{,}96\,\%$$

verlangt.

Es liegt demnach das Säureamid:



vor, dessen Bildung leicht verständlich ist. Die Ausbeute betrug 3,3 g gegen 3,65 g der Theorie.

Für den bei der Spaltung gebildeten Salicylaldehyd sind die entsprechenden Mengen 1,56 resp. 1,61 g.

Ein Versuch aus dem Amid mittels 50% Essigsäure das Lakton zu erhalten, wie bei dem Amid herrührend von dem Kondensationsprodukt aus Salicylaldehydcyanhydrin und Monomethylanilin, führte zu keinem Ziele.